

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. Oktober 2001 (04.10.2001)

PCT

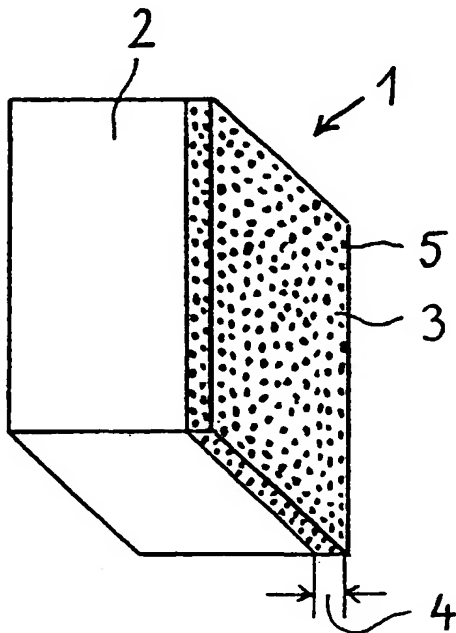
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/72664 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C04B 41/87, A61L 27/30, 27/56 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CERAMTEC AG [DE/DE]; Innovative Ceramic Engineering, Fabrikstrasse 23 - 29, 73207 Plochingen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02841 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROGOWSKI, Dirk [DE/DE]; Römerstrasse 13, 73061 Ebersbach a. d. Fils (DE). PFAFF, Hans-Georg [DE/DE]; Seitenstrasse 8, 73760 Ostfildern (DE). NAGEL, Alwin [DE/DE]; Telemannstrasse 14, 73430 Aalen (DE).
- (22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 2001 (14.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Patente, Marken & Lizenzen, 53839 Troisdorf (DE).
- (30) Angaben zur Priorität: 100 15 614.2 29. März 2000 (29.03.2000) DE (81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SINTERED SHAPED BODY, WHOSE SURFACE COMPRISES A POROUS LAYER AND A METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: GESINTERTER FORMKÖRPER MIT PORÖSER SCHICHT AUF DER OBERFLÄCHE SOWIE VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG



(57) Abstract: Porous coatings on high-performance ceramics attempt to combine the mechanical and thermal characteristics, which fulfil stringent demands, of the substrate material with the advantageous properties of coating materials. The subsequent application of layers of this type to the pre-sintered substrate produces unsatisfactory results in several areas of use with regard to possible layer thickness, porosity and adhesion. According to the invention, a shaped body consisting of a sintered, inorganic material, whose surface comprises a porous layer is produced in such a way that the base body is first formed as a green body. A layer in the form of a suspension, also containing an inorganic material, is then applied to the surface or to one section of the surface of the base body. A predetermined fraction of a pore-forming substance is mixed with at least the material of said layer and the green body with its applied layer is subjected to the thermal treatments required for producing a monolithic sintered body.

(57) Zusammenfassung: Bei porösen Beschichtungen auf Hochleistungskeramiken wird versucht, die extremen Beanspruchungen genügenden mechanischen und thermischen Eigenschaften des Substratwerkstoffs mit vorteilhaften Eigenschaften von Beschichtungswerkstoffen zu kombinieren. Das nachträgliche Auftragen solcher Schichten auf das bereits gesinterte Substrat führt bei vielen Anwendungen zu keinen befriedigenden Ergebnissen hinsichtlich der möglichen Schichtdicke, der Porosität und der Haftfestigkeit. Erfindungsgemäss wird deshalb vorgeschlagen, dass ein Formkörper aus einem gesinterten anorganischen Werkstoff mit einer porösen Schicht auf seiner Oberfläche so hergestellt wird, dass zunächst der Grundkörper als Grünkörper geformt wird, dass

auf der Oberfläche oder einer Teilfläche der Oberfläche des Grundkörpers eine Schicht in Form einer Suspension aufgetragen wird, die ebenfalls einen anorganischen Werkstoff enthält, dass mindestens dem Werkstoff dieser Schicht ein zuvor festgelegter Anteil eines Poren bildenden Stoffs beigemischt wird und dass der Grünkörper und die auf ihm aufgetragene Schicht gemeinsam den zur Herstellung eines monolithischen Sinterkörpers erforderlichen Wärmebehandlungen unterzogen werden.

WO 01/72664 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Gesinterter Formkörper mit poröser Schicht auf der Oberfläche sowie Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Formkörper entsprechend dem Oberbegriff des ersten Anspruchs sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers entsprechend dem sechzehnten Anspruch.

Beschichtungen dienen dazu, mechanische, elektrische, chemische, optische oder andere Werkstoffeigenschaften an der Oberfläche eines Bauteils zu verbessern, um Anwendungsvorteile zu erzielen oder bei der Anwendung negative Auswirkungen auf das Bauteil zu verhindern oder zu verzögern.

10 Bereits seit langem bekannt ist das Auftragen dichter Schichten in Form von Glasuren auf Keramiksubstraten. Die Substratwerkstoffe sind größtenteils Grob- oder Feuerfestkeramiken mit entsprechend niedrigem Niveau der mechanischen Eigenschaften und des Gefüges. Die dichte Beschichtung soll diese Nachteile im wesentlichen überdecken. Durch die Glasuren wird beispielsweise die chemische

15 Beständigkeit wesentlich erhöht.

Bei Beschichtungen auf Hochleistungskeramiken dagegen wird versucht, die extremen Beanspruchungen genügenden mechanischen und thermischen Eigenschaften des Substratwerkstoffs mit den vorteilhaften Eigenschaften von Beschichtungswerkstoffen zu kombinieren.

20 In der Technik eingesetzt und erprobt sind beispielsweise Schichten aus verschiedenen chemischen Elementen und Verbindungen, die über die CVD-, PVD-, Plasma- oder ähnliche Techniken und auch Kombinationen der selben auf das Substrat aufgebracht werden. Nachteilig bei diesen Auftragsverfahren ist der Weg über die Gasphase, wodurch die Zahl der zur Beschichtung einsetzbaren Werkstoffe

25 stark eingeschränkt wird. Die erzielbaren Schichtdicken liegen im Bereich von wenigen μm bis etwa $25 \mu\text{m}$ und sind, bedingt durch das Beschichtungsverfahren, sehr kostenintensiv. Mit den genannten Verfahren ist es nur möglich, die

Oberflächeneigenschaften zu verändern. Es ist jedoch nicht möglich, die Struktur der Oberflächen maßgebend zu beeinflussen. Außerdem hängt die Haftfähigkeit der Schichten von dem jeweils eingesetzten Verfahren ab. Bei Beschichtungen mittels des Plasmaverfahrens erfolgt die Haftung der Schicht lediglich über Adhäsionskräfte, 5 wodurch die Langzeithaftung naturgemäß eingeschränkt ist.

Andere thermische und chemische Beschichtungsverfahren weisen den Nachteil auf, daß durch das Beschichtungsverfahren das Gefüge des Substratwerkstoffs beeinflusst und die Werkstoffeigenschaften sogar verschlechtert werden können. Aufgrund des zweistufigen Verfahrens zur Herstellung eines Bauteils als Substrat 10 und der anschließenden Beschichtung können Spannungen zwischen der Schicht und dem Werkstoff des Substrats entstehen, die die Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat beeinträchtigen.

Das Zusammensintern von keramischen Formkörpern unterschiedlicher Porosität ist Stand der Technik, jedoch können aufgrund von Problemen an der Grenzfläche der 15 Formkörper und den auftretenden Eigenspannungen keine komplexen Bauteile hergestellt werden.

Keramische Formteile, die vollständig aus einem offenporigen Werkstoff bestehen, sind Stand der Technik. Ihre mechanische Festigkeit ist aber stark reduziert.

Mit den obengenannten Verfahren ist deshalb die Herstellung einer Schicht mit 20 definierter Dicke und Porenstruktur auf einem dicht gesinterten Substrat aus einem anorganischen Werkstoff nicht möglich.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, die bekannten Nachteile bei der Erzeugung einer porösen Schicht auf einem Sinterkörper aus einem anorganischen Werkstoff zu vermeiden.

25 Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit Hilfe eines Formkörpers, wie er im ersten Anspruch beansprucht wird und einem Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers,

insbesondere eines Formkörpers nach den Ansprüchen 1 bis 15, wie es im Anspruch 16 beansprucht wird. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung werden in den Unteransprüchen beansprucht.

Die Erfindung vermeidet die Nachteile des Standes der Technik bei der Herstellung
5 eines Formkörpers mit einer porösen Schicht auf seiner Oberfläche dadurch, daß
zunächst ein Grundkörper, das Substrat, als Grünkörper aus einem anorganischen
Werkstoff geformt wird und auf das Substrat im Zustand des Grünkörpers eine
Suspension aus demselben anorganischen Werkstoff, aus dem das Substrat besteht,
~~oder einem anderen Werkstoff aufgetragen wird.~~ Diese Suspension enthält neben
10 dem anorganischen Werkstoff zusätzlich noch einen Poren bildenden Stoff. Erst nach
Auftragen der Schicht erfolgt eine gemeinsame Wärmebehandlung von Substrat und
Schicht durch Trocknung und Sintern zur Erzeugung eines monolithischen
Formkörpers. Das Verfahren zur Herstellung des Substrats unterscheidet sich nicht
von denen, die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

15 Der Grundkörper kann entweder porenfrei, dicht gesintert sein, oder ebenfalls Poren
enthalten. Im letzten Fall enthält auch er in seinem Zustand als Grünkörper einen
Anteil eines Poren bildenden Stoffs. Allerdings ist der Anteil dieses Stoffs dann so
bemessen, daß der Anteil der Poren pro Volumeneinheit in der Schicht immer größer
ist als im Substrat.

20 Als anorganische Werkstoffe für den Grundkörper, das Substrat, eignen sich
insbesondere Keramikwerkstoffe wie die bekannten Oxidkeramiken, weiterhin
Silikate, Phosphate, Apatite und artverwandte Werkstoffe sowie Nitride, Carbide und
Silicide. Es ist auch möglich, aus pulvermetallurgisch erzeugten Metallen nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren Formkörper mit einer porösen Oberflächenschicht
25 herzustellen.

Für die Herstellung der Schicht eignen sich dieselben anorganischen Werkstoffe, die
zur Herstellung des Grundkörpers, des Substrats, geeignet sind. Es ist allerdings von
Vorteil, wenn bei der Auswahl eines anorganischen Werkstoffs für die Schicht, der

nicht mit dem anorganischen Werkstoff des Grundkörpers übereinstimmt, darauf geachtet wird, daß der Werkstoff des Substrats und der Werkstoff der Schicht einen nahezu gleich großen Ausdehnungskoeffizienten und gleich große thermische Stabilität in dem Temperaturbereich aufweisen, der für die Sinterung des Formkörpers vorgesehen ist. Dadurch wird vermieden, daß aufgrund unterschiedlich starker Ausdehnung der unterschiedlichen anorganischen Werkstoffe sowie durch Änderungen der Gitterstruktur oder der chemischen Zusammensetzung eines Werkstoffs beim Durchlaufen des vorgesehenen Temperaturbereichs Spannungen, insbesondere im Grenzbereich zwischen den beiden Werkstoffen auftreten, die zur Ablösung oder Zerstörung der Schicht führen können.

Auf das thermische Verhalten des Formkörpers während des Sintervorgangs wirkt es sich vorteilhaft aus, wenn die Korngröße des Werkstoffs des Substrats und die Korngröße des Werkstoffs der Schicht übereinstimmen. Bei unterschiedlichen Korngrößen besteht insbesondere im Grenzbereich zwischen Grundkörper, dem Substrat, und der Schicht, die Gefahr, daß Spannungen auftreten, die ebenfalls zur Ablösung oder Zerstörung der Schicht führen können.

Damit sich auf dem Grundkörper, dem Substrat, eine poröse Schicht bilden kann, wird der für die Schicht vorgesehene anorganische Werkstoff in einer geeigneten Korngröße mit einer geeigneten Flüssigkeit und einem geeigneten Poren bildenden Stoff zu einer Suspension gemischt und diese Suspension unter Berücksichtigung der Schwindung während der Wärmebehandlung, dem Trocknen und Sintern, in der erforderlichen Schichtdicke auf den Grundkörper aufgetragen. Die Herstellung einer Suspension aus einem anorganischen Werkstoff in einer auf diesen Werkstoff abgestimmten Flüssigkeit sowie einem für die Größe, die Form und die Anzahl der Poren geeigneten Stoff sind aus dem Stand der Technik bekannt, beispielsweise aus der DE 44 42 810 A1, der DE 44 32 477 C2 oder der Veröffentlichung „Einfluß von organischen Verbindungen auf keramische Massen“, W. Mann, Ber. DKG, 37 (1960), S. 11 bis 22.

In der letztgenannten Veröffentlichung sind eine Reihe von Verfahren zur Porenbildung erläutert. Danach gibt es das Ausbrennverfahren, das

Lösungsverfahren, das Sublimationsverfahren, das Verdampfungsverfahren, das Quellungsverfahren, das Gastreibeverfahren und das Schaumverfahren.

Als Poren bildende Stoffe eignen sich insbesondere organische Stoffe, beispielsweise Stärken, Zellulose oder Wachse, und natürliche und synthetische Polymere, die während der thermischen Behandlung des Substrats und der auf ihm aufgetragenen Schicht verdampfen, vergasen, sich verzehren oder verbrennen und dadurch die Poren bilden. Die Anzahl der Poren pro Volumeneinheit, ihre Größe, das heißt ihr Durchmesser, sowie ihre Gestalt können vorteilhaft durch die Auswahl eines geeigneten Poren bildenden Stoffs bestimmt werden. Bei festen Stoffen sind die Menge der Partikel, ihre Größe und ihre Form die maßgebenden Einflußfaktoren. Die Gestalt eines festen Poren bildenden Stoffs kann beispielsweise kugelförmig, globular, plättchen- oder faserförmig sein.

In der Regel werden die Poren bildenden Stoffe bei der thermischen Behandlung des Formkörpers in eine Gasphase überführt, welche beim Entweichen des Gases aus dem Formkörper zu offenen Poren führt, das heißt, die Poren sind untereinander verbunden. Wie der letztgenannten Veröffentlichung entnommen werden kann, gibt es auch Verfahren, beispielsweise das Gastreibe- und das Schaumverfahren, bei denen die Poren geschlossenen bleiben. Die Art der Poren richtet sich nach dem vorgesehenen Einsatz des Formkörpers. Offene Poren sind immer dann von Vorteil, wenn der Formkörper von Flüssigkeiten oder Gasen durchströmt werden soll und beispielsweise in die Poren zusätzlich Stoffe eingelagert werden sollen. Formkörper mit geschlossenen Poren sind beispielsweise zur Schall- und Wärmedämmung sowie zur elektrischen Isolation geeignet.

Die Porosität, das heißt, der Anteil von Poren pro Volumeneinheit, kann bei festen Stoffen durch die Menge, bei flüssigen Stoffen gegebenenfalls durch die Konzentration des zugesetzten Poren bildenden Stoffs so gesteuert werden, daß die Porosität etwa zwischen 25 % und 90 %, vorzugsweise etwa zwischen 25 % und 70 % liegt. Die Porengröße, der Durchmesser der Poren, hängt bei festen Stoffen insbesondere von der Teilchengröße des die Poren bildenden Stoffs ab und kann auf Werte etwa zwischen 1 µm und 1000 µm, vorzugsweise zwischen 20 µm und 500 µm

eingestellt werden. Voraussetzung ist, daß die eingesetzten Stoffe während des Ausbrennens oder Vergasens keine Volumenänderung erfahren.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung kann beim Auftragen der Schicht auf den im Grünzustand befindlichen Grundkörper, auf das Substrat, der Feuchtigkeitsgehalt der Suspension der Vorverdichtung des Werkstoffs des Substrats angepaßt werden.
5 Je geringer die Vorverdichtung des Substrats und je höher sein Feuchtigkeitsanteil, desto sorgfältiger muß der Feuchtigkeitsanteil der Suspension eingestellt werden, damit das Substrat beim Auftragen der Schicht seine Form und Stabilität behält. Außerdem muß der Feuchtigkeitsgehalt von Substrat und Suspension so aufeinander
10 abgestimmt sein, daß bei den sich anschließenden Wärmebehandlungen die Schwindung von Substrat und Schicht in etwa gleich groß ist, damit nicht bereits bei der Trocknung Risse, Deformationen oder Ablösungen der Schicht auftreten.

Die Schichtwerkstoffe sowie die Poren bildenden Stoffe werden in Wasser oder in einer anderen geeigneten Flüssigkeit, die aus dem bereits benannten Stand der
15 Technik bekannt ist, so suspendiert, daß die Suspension eine für das Auftragsverfahren geeignete Konsistenz aufweist. Außerdem können zur Herstellung einer Suspension Dispergiermittel zugesetzt werden, mit denen vorteilhaft eine gleichmäßige Verteilung der Feststoffe innerhalb der Suspension erreicht wird. Mit einer Zugabe von organischen oder anorganischen Hilfsstoffen kann die Viskosität
20 der Suspension beeinflußt werden. Bei der Zugabe stark benetzender Flüssigkeit kann die Haftfähigkeit der Suspension auf dem Substrat im Grünzustand erhöht werden.

Das, was für die Herstellung der Suspension zum Auftragen auf das Substrat als vorteilhafte Verfahrensparameter aufgeführt wurde, gilt in gleichem Maße auch bei
25 der Herstellung des Substrats selbst.

Das Verfahren zum Auftragen der Schicht auf dem Substrat kann vorteilhaft auf die Geometrie und die Oberflächenform des Substrats sowie die gewünschte Dicke der

Schicht abgestimmt werden. Die Schicht kann auf der gesamten Oberfläche des Substrats oder aber nur auf einer oder mehreren Teilflächen aufgetragen werden.

Für komplizierte Oberflächenstrukturen sowie dünne Schichten von etwa 0,02 mm bis etwa 2 mm eignet sich insbesondere das Tauchverfahren. Das Tauchverfahren ermöglicht es außerdem, eine Schicht in mehreren Tauchschritten hintereinander bis zur gewünschten Gesamtdicke aufzubauen. Nach jedem Tauchvorgang, der eine Schicht in einer bestimmten Dicke aufbaut, wird diese Schicht zunächst bis zu einem für den Aufbau der neuen Schicht geeigneten Grad getrocknet, bevor die nächste Schicht aufgebaut wird.

Insbesondere auf ebenen Oberflächen läßt sich die Suspension auch aufstreichen und bei dicken Schichten aufspachteln. Das Aufspritzen verlangt eine spritzfähige Suspension. Gespritzte Schichten weisen eine raue Oberfläche auf, die beispielsweise bei Implantaten oder Katalysatoren von Vorteil sein kann. Durch Spritzen lassen sich die Schichten ebenfalls leicht mehrlagig auftragen. Mit Hilfe der vorgestellten Verfahren lassen sich Schichten im Bereich von etwa 0,02 mm bis 10 mm, vorzugsweise von etwa 0,1 mm bis 2 mm auftragen. Durch die Änderung der Eigenschaften der nachfolgend aufgeführten Merkmale sowie die mögliche Kombination dieser Merkmale untereinander, also durch unterschiedliche anorganische Werkstoffe von Substrat und Schicht, durch unterschiedliche Anteile von Poren pro Volumeneinheit im Substrat und in der Schicht, durch die Porengröße und die Porenform, durch die Dicke der Schicht, die Anordnung der Schicht auf der Oberfläche des Substrats sowie die Oberflächengestalt der Schicht selbst lassen sich eine Vielzahl von Anwendungsfälle für erfindungsgemäße Formkörper finden, von denen hier nachfolgend einige Beispiele aufgeführt sind:

Die erfindungsgemäßen Formkörper sind beispielsweise als Implantate in der Medizintechnik einsetzbar. Medizinische Implantate, beispielsweise Pfanneneinsätze für Hüftgelenke, werden wegen der guten Verträglichkeit und Biokompatibilität sowie dem sehr guten Verschleißverhalten aus hochreiner Aluminiumoxid-Keramik hergestellt. Durch eine Schicht, die ebenfalls aus Aluminiumoxid, Al_2O_3 , von wenigen zehntel Millimetern Dicke mit offenen Poren mit einem Durchmesser von etwa 200

µm bis 400 µm besteht, wird dem Knochengewebe die Möglichkeit des Anwachsens oder Einwachsens in die Schicht gegeben und eine direkte Verankerung der Pfanne im Knochen möglich. Statt mit einer porösen Aluminiumoxid-Schicht kann die Pfanne als Grundkörper auch mit einer Schicht aus Hydroxylapatit oder anderen
5 Calziumphosphatverbindungen in gleicher Dicke und mit gleicher Porenstruktur beschichtet werden. Das Hydroxylapatit regt das Knochenwachstum an und erleichtert das Einwachsen des Knochengewebes in die Poren der Schicht des Implantats. Hydroxylapatit kann auch zusätzlich in einer dünnen Schicht auf die poröse Aluminiumoxid-Schicht aufgetragen werden.

- 10 Folgende Beispiele zeigen industrielle Anwendungsmöglichkeiten. Auf einem Siliciumnitridsubstrat, Si_3N_4 , eines Schneidwerkzeugs wird eine weitere Schicht von porösem Siliciumnitrid aufgetragen, damit anschließend eine gut haftende, aktive Beschichtung mit Precursoren erfolgen kann.

- 15 In der Verfahrenstechnik und in der Chemie begünstigen beispielsweise poröse Schichten aus Siliciumcarbid, SiC , auf Substraten, die ebenfalls aus Siliciumcarbid hergestellt sind, die Verdampfung von Flüssigkeiten aufgrund der vergrößerten Oberflächen.

- Die erfindungsgemäßen Formkörper eignen sich auch als Katalysatorträger. Dabei dient die poröse Schicht auf den hochwarmfesten Keramikstoffen als Träger des
20 Katalysatorwerkstoffs. Solche Katalysatoren finden beispielsweise in Kraftfahrzeugen oder in der chemischen Industrie ihre Anwendung. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Formkörper zur Auskleidung von Behältern, Rohrleitungen und Rinnen in der Metallurgie und in der chemischen Industrie geeignet. Um beispielsweise bei Gießereiwerkzeugen die mit Metallschmelzen in Berührung
25 kommenden Oberflächen vor Korrosion zu schützen, wird eine poröse Schicht von Cordierit auf dichtem Cordierit oder eine poröse Schicht von Aluminiumtitanat auf dichtem Aluminiumtitanat vorgeschlagen. Dadurch wird die Oberflächenspannung gegenüber den Schmelzen erhöht und die Benetzung verringert.

Die Erfindung wird anhand folgender Ausführungsbeispiele erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen plättchenförmigen Körper mit einer porösen Schicht,

Fig. 2 ein Schnittbild von der porösen Schicht und dem angrenzenden Grundkörper in vergrößerter Darstellung,

5 Fig. 3 die Einsatzschale einer Hüftgelenk-Endoprothese mit einer das Einwachsen des Knochengewebes fördernden Schicht und

Fig. 4 ein Schnittbild von der porösen Schicht und dem angrenzenden Werkstoff der Einsatzschale in vergrößerter Darstellung.

Nachfolgend wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen Formkörpers aus
10 Siliziumnitrid, Si_3N_4 , beschrieben, wie er in Fig. 1 dargestellt und mit 1 bezeichnet ist. Mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahrensschritten wird Siliziumnitrid durch Dispergieren in Wasser unter Zusatz von wasserlöslichen Bindern, Mahlung und Sprühtrocknen zu einer preßfähigen Masse aufbereitet. Das durch
15 Sprühtrocknen erhaltene Granulat wird zu einem quadratischen Plättchen 1 mit einer Kantenlänge von 17 mm und einer Höhe von 7 mm bei einem axialen Druck von 2000 bar gepreßt. Das Ausführungsbeispiel ist in Fig. 1 in vergrößertem Maßstab dargestellt. Die Dichte des Grünkörpers 2 beträgt $1,9 \text{ g/cm}^3$, entsprechend 60 % der theoretischen Dichte von Si_3N_4 .

Von der wäßrigen Si_3N_4 -Dispersion wird vor dem Sprühtrocknen ein Teil abgezweigt.
20 Der Feststoffgehalt beträgt etwa 60 w% (Gewichtsprozent). Der Dispersion werden 15 w% eines Stärkepulvers mit der Korngröße zwischen 20 μm und 50 μm zugesetzt. Die so hergestellte dickflüssige Dispersion wird als Schicht 3 auf die gepreßten Si_3N_4 -Plättchen, das Substrat 2, gestrichen. Der Wasseranteil der aufgetrichenen Dispersion wird von dem Grünkörper 2 aufgesaugt und die aufgetrichene Schicht 3
25 verfestigt sich. Durch mehrfaches Aufstreichen kann die Dicke 4 der Schicht 3 beispielsweise bis zu 2 mm beliebig eingestellt werden. Der Feuchtigkeitsgehalt des

Substrats 2 als Grünkörper und der Schicht 3 beim Auftragen wird so aufeinander abgestimmt, daß bei der Trocknung und beim anschließenden Brennen Spannungen und Risse vermieden werden.

Die mit einer Schicht 3 versehenen Substrate 2, die Plättchen 1, werden wie
5 herkömmliche Formkörper aus Siliziumnitrid getrocknet und bei der üblichen Sintertemperatur von bis zu 1800 °C gesintert. Die Schicht 3 versintert monolithisch mit dem Substrat 2. Die ausgebrannten organischen Anteile hinterlassen offene Poren 5.

Figur 2 zeigt einen Schnitt durch die Schicht 3 auf dem Plättchen 1 und den darunter
10 befindlichen Bereich des Substrats 2. Die Aufnahme zeigt eine 200fache Vergrößerung durch ein Lichtmikroskop. Die Dicke der rechts angeordneten porösen Schicht 3 beträgt etwa 0,3 mm. In der Schicht 3 ist deutlich eine in etwa gleichmäßige Verteilung von zusammenhängenden, kugelförmigen Poren 5 in etwa gleicher Größe zu sehen, die einen Durchmesser 6 von etwa 20 µm bis 30 µm haben. Der
15 Porenanteil pro Volumeneinheit, die Porosität, beträgt etwa 35 %.

Die Randschicht 7 des Substrats 2 weist ebenfalls Poren 8 auf, die teilweise größer und unregelmäßig angeordnet sind als die Poren in der porösen Schicht 3. Dieser, bei Keramikwerkstoffen allgemein als Sinterhaut bezeichnete Effekt, hat seine Ursache in Reaktionen der Oberfläche mit der Sinteratmosphäre. Die Randschicht 7
20 im vorliegenden Ausführungsbeispiel entsteht beispielsweise, wenn Siliziumnitrid in Anwesenheit von Substanzen gesintert wird, die bei ihrer Zersetzung kohlenstoff- und sauerstoffhaltige Gase abgeben, die mit dem Stickstoff und dem Silicium reagieren und dabei ebenfalls gasförmige Phasen bilden, beispielsweise SiO und N₂. Das ist bei der Sinterung des vorliegenden Ausführungsbeispiels der Fall gewesen, weil sich
25 das Stärkepulver zersetzt hat. Die Gase, die dabei entstanden sind, haben mit dem Werkstoff der Randschicht 7 unter Porenbildung reagiert. Die Porosität nimmt von der Oberfläche des Substrats 2 nach innen hin ab. Die Sinterhaut kann eine Dicke bis zu 3/10 mm erreichen.

Während die sogenannte Sinterhaut in der Regel durch Abschleifen entfernt wird, weil ihre Porosität für den sonst vorgesehenen Zweck von Sinterkeramiken störend wirkt, kann sie im vorliegenden Fall sogar als erwünscht bezeichnet werden, weil dadurch die Poren bis in den Grundkörper hinein geöffnet werden. Bei Infiltrationen dieser Poren beispielsweise ergibt sich dadurch die Möglichkeit, die poröse Schicht über die infiltrierten Werkstoffe fest mit dem Grundkörper, dem Substrat 2, zu verankern.

In den Figuren 3 und 4 ist ein Ausführungsbeispiel aus der Medizintechnik dargestellt. Figur 3 zeigt eine Einsatzschale 10 einer Hüftgelenk-Endoprothese aus Aluminiumoxid, Al_2O_3 . Die schematisch dargestellte Einsatzschale 10 besteht aus dem Grundkörper 11 mit der Gleitfläche 12 und der Oberfläche 13, auf der eine poröse Schicht 14, ebenfalls aus Aluminiumoxid, aufgetragen worden ist. Diese poröse Schicht 14 soll das An- und Einwachsen des Knochengewebes fördern. Die Schicht 14 weist eine gleichmäßige Verteilung offener Poren 15 auf.

Die Schicht 14 wird aus dem für die Herstellung der Einsatzschale vorgesehenen Werkstoff abgezweigt. Dieser Dispersion werden 15 w% eines Polyethylenwachses mit der Korngröße zwischen 100 μm und 500 μm zugesetzt. Die so hergestellte dickflüssige Dispersion wird auf die äußere Oberfläche 13 des Grundkörpers 11 gestrichen, wobei die Vorgehensweise wie beim vorhergehenden Ausführungsbeispiel beschrieben erfolgt.

Figur 4 zeigt in einer Lichtmikroskop-Aufnahme bei fünfzigfacher Vergrößerung eines Schliffbildes den Aufbau der porösen Schicht 14 und den angrenzenden Grundkörper 11 nach der Sinterung. Deutlich zu erkennen ist der porenfrei erscheinende Grundkörper 11 und dessen äußere Oberfläche 13 als Grenze zwischen Grundkörper 11 und poröser Beschichtung 14. Die Probe aus einer Einsatzschale ist in einem für die Anfertigung von Schliffbildern geeigneten Kunstharz 16 eingebettet. Das Einbettungsmaterial 16 erscheint im Schliffbild dunkel. Es hat die Poren 15 ausgefüllt, weshalb diese insbesondere im Übergang zur Oberfläche 17 der Beschichtung 14 kaum zu erkennen sind. Die Schicht 14 hat eine Dicke 19 von etwa 1,5 mm und eine

Porosität von etwa 50 %. Sie besteht aus dem selben Werkstoff wie der Werkstoff des Grundkörpers 11, aus Al_2O_3 .

Die rundlichen Poren 15 von bis zu 400 μm Durchmesser bilden ein im wesentlichen zusammenhängendes Gefüge. Wie ersichtlich, ergibt sich dadurch eine sehr stark
5 zerklüftete Oberfläche, die das An- und Einwachsen des Knochengewebes vorteilhaft unterstützt.

Patentansprüche

1. Formkörper, hergestellt aus mindestens einem gesinterten anorganischen Werkstoff, bestehend aus einem Grundkörper, dem Substrat, und einer auf dem Substrat befindlichen porösen Schicht, wobei Substrat und Schicht jeweils einen unterschiedlichen Anteil von Poren pro Volumeneinheit aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper als Grünkörper aus dem in seine Form gebrachten Substrat besteht, gegebenenfalls mit einem Poren bildenden Stoff versetzt, und einer auf der Oberfläche oder einer Teilfläche der Oberfläche des Substrats in Form einer Suspension aus einem anorganischen Werkstoff aufgetragenen Schicht, die einen Poren bildenden Stoff enthält.
2. Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem Sintern des Formkörpers die Schicht mit dem Substrat monolithisch versintert ist.
3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat einen Anteil von unter 1 % Poren pro Volumeneinheit aufweist.
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat und die Schicht aus unterschiedlichen anorganischen Werkstoffen bestehen.
5. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff des Substrats und der Werkstoff der Schicht einen nahezu gleich großen Ausdehnungskoeffizienten und gleich große thermische Stabilität in dem Temperaturbereich aufweisen, der für die Sinterung des Formkörpers erforderlich ist.
6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße des Werkstoffs des Substrats und die Korngröße des Werkstoffs der Schicht übereinstimmen.

7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schicht auf dem Substrat etwa zwischen 0,02 mm und 10 mm liegt, vorzugsweise zwischen 0,1 mm und 2 mm.
8. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß
5 der Anteil der Poren pro Volumeneinheit in der Schicht etwa zwischen 25 % und 90 % liegt, vorzugsweise zwischen 25 % und 70 %.
9. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Schicht der Durchmesser der Poren etwa zwischen 1 µm und 1000 µm liegt, vorzugsweise zwischen 20 µm und 500 µm.
- 10 10. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper ein medizinisches Implantat ist.
11. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper Bestandteil eines Filters ist.
12. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
15 der Formkörper Bestandteil eines Katalysators ist.
13. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper Bestandteil eines Gießereiwerkzeugs ist.
14. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper Bestandteil eines Schneidwerkzeugs ist.
- 20 15. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper als Auskleidung von Behältern, Rohrleitungen und Rinnen in der Metallurgie und in der chemischen Industrie dient.

16. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus mindestens einem gesinterten anorganischen Werkstoff, wobei der Formkörper aus einem Grundkörper, dem Substrat, und einer auf dem Substrat befindlichen porösen Schicht besteht und daß das Substrat und die Schicht jeweils einen unterschiedlichen Anteil von Poren pro Volumeneinheit aufweisen, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst der Grundkörper als Grünkörper geformt wird, daß auf der Oberfläche oder einer Teilfläche der Oberfläche des Grundkörpers eine Schicht in Form einer Suspension aufgetragen wird, die ebenfalls einen anorganischen Werkstoff enthält, daß ~~mindestens dem Werkstoff dieser Schicht ein zuvor festgelegter Anteil eines~~ Poren bildenden Stoffs beigemischt wird und daß der Grünkörper und die auf ihm aufgetragene Schicht gemeinsam den zur Herstellung eines monolithischen Sinterkörpers erforderlichen Wärmebehandlungen unterzogen werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß nur dem Werkstoff der aufzutragenden Schicht ein Poren bildender Stoff beigemischt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Substrat eine Schicht aus einem anderen Werkstoff aufgetragen wird als der, aus dem das Substrat besteht.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht auf das bereits vorgetrocknete Substrat aufgetragen wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Suspension der Vorverdichtung des Werkstoffs des noch im Grünzustand befindlichen Substrats angepaßt ist.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosität, das Benetzungs- und Trocknungsverhalten und die Haftfestigkeit der Suspension auf den Zustand des Werkstoffs des noch im Grünzustand befindlichen Substrats angepaßt sind.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen des Werkstoffs der Schicht durch Tauchen erfolgt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen des Werkstoffs der Schicht durch Aufstreichen oder Aufspachteln erfolgt.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen des Werkstoffs der Schicht durch Aufspritzen erfolgt.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht in mehreren Lagen aufgetragen wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht in einer Dicke aufgetragen wird, bei der die durch die Wärmebehandlungen bedingte Schwindung berücksichtigt wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Werkstoff der Schicht in einer Dicke von etwa 0,02 mm bis etwa 10 mm aufgetragen wird, vorzugsweise in einer Dicke zwischen 0,1 mm und 2 mm.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Poren bildende Stoff in einer solchen Menge beziehungsweise Konzentration dem Werkstoff der Schicht beigemischt wird, daß beim Sintern des Formkörpers der vorgesehene Anteil von Poren pro Volumeneinheit erreicht wird, der etwa zwischen 25 % und 90 % liegt, vorzugsweise zwischen 25 % und 70 %.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des die Poren bildenden festen Stoffs auf den gewünschten Durchmesser der zu erzeugenden Poren abgestimmt ist, der etwa zwischen 1 µm und 1000 µm liegt, vorzugsweise zwischen 20 µm 500 µm.

- 1 / 2 -

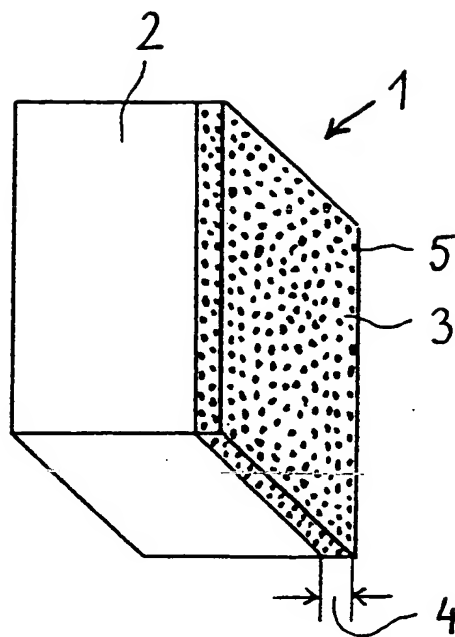


Fig. 1

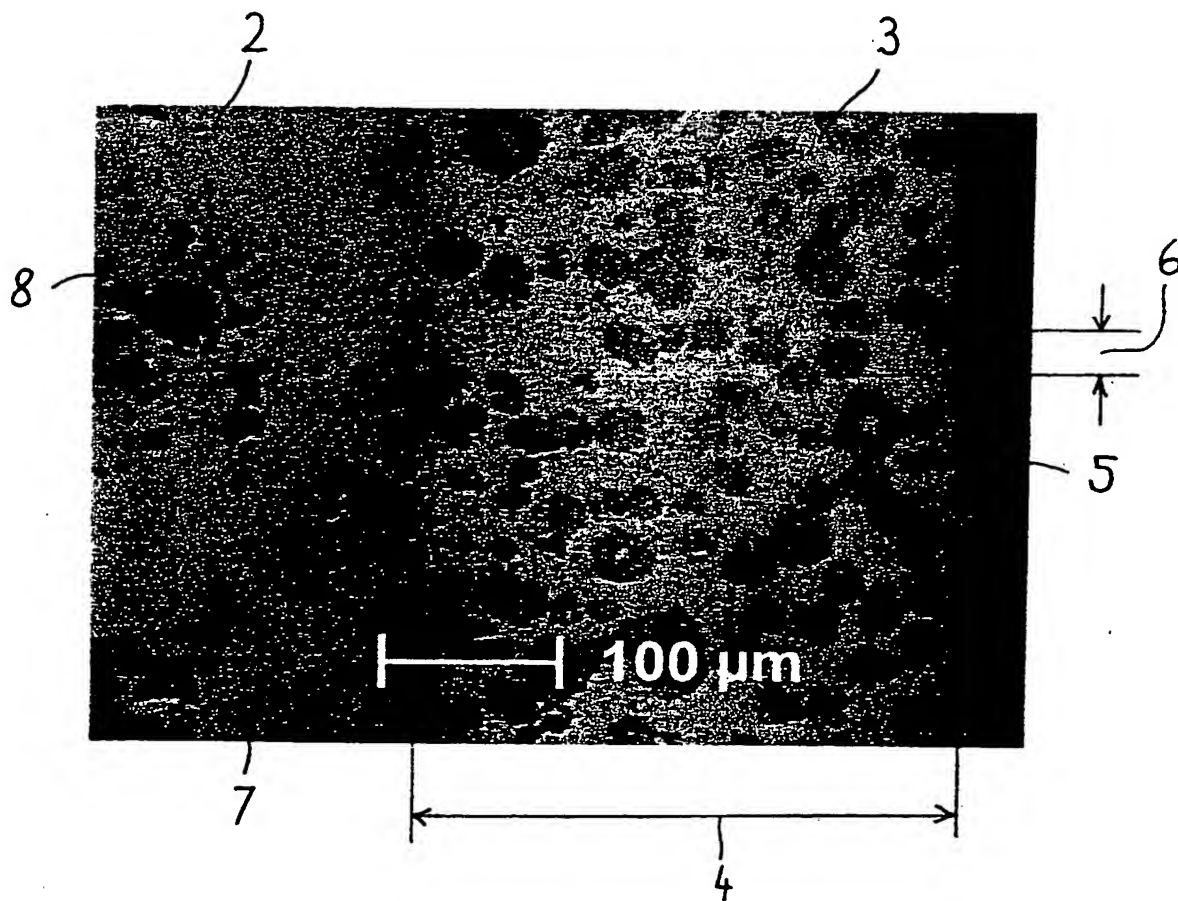


Fig. 2

- 2 / 2 -

Fig. 3

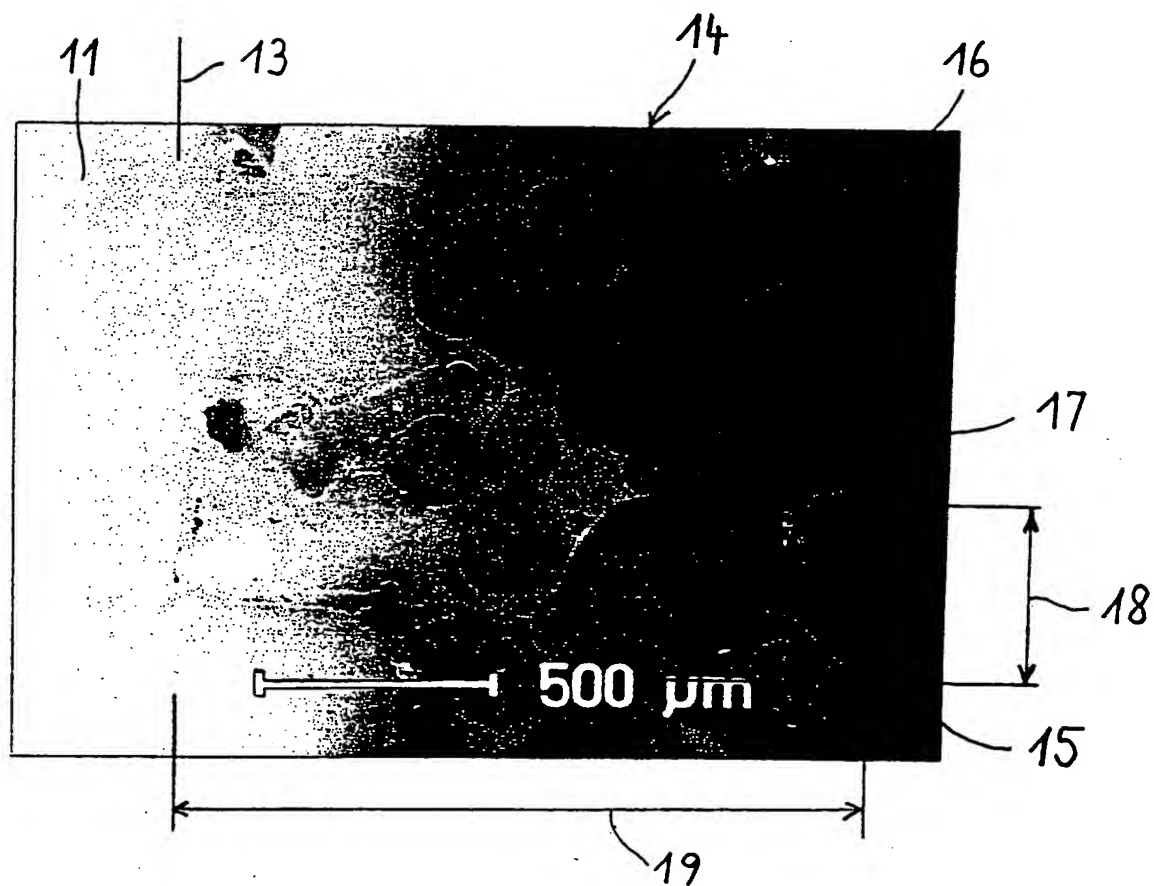
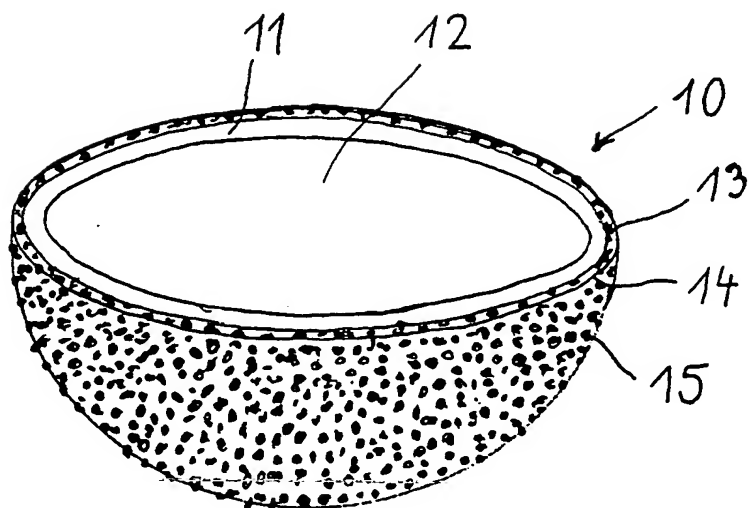


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/02841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B41/87 A61L27/30 A61L27/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 328 041 A (MITSUBISHI CHEM IND) 16 August 1989 (1989-08-16) claims 1,2 page 2, line 46 - line 49 page 4, line 26 - line 29 examples 12,13	1-29
X	EP 0 832 865 A (GEN MOTORS CORP) 1 April 1998 (1998-04-01) claims 1,10,12 examples 7-10 --- -/--	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 2001

Date of mailing of the international search report

17/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rosenberger, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/02841

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	DE 26 20 694 A (MINNESOTA MINING & MFG) 18 November 1976 (1976-11-18) claim 1 page 1, paragraph 1 page 4, line 4 - line 5 page 9, line 12 - line 15 page 11, line 5 - line 6 page 11, line 10 page 16, line 1 - line 6 page 17, line 10 - line 12 page 17, line 21 - line 22 page 18, line 21 - line 23 example 3 -----	1,2,6-15 16,19, 22,27,29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0328041 A	16-08-1989	JP 1203265 A	16-08-1989
		JP 1203284 A	16-08-1989
		JP 1203285 A	16-08-1989
		DE 68917947 D	13-10-1994
		DE 68917947 T	16-03-1995
		US 4983182 A	08-01-1991
		US 5185177 A	09-02-1993
		US 5192325 A	09-03-1993
EP 0832865 A	01-04-1998	US 5762737 A	09-06-1998
DE 2620694 A	18-11-1976	US 4073999 A	14-02-1978
		AU 505602 B	29-11-1979
		AU 1374276 A	10-11-1977
		CA 1069392 A	08-01-1980
		DK 192176 A	10-11-1976
		FR 2310322 A	03-12-1976
		GB 1554943 A	31-10-1979
		JP 51137708 A	27-11-1976
		SE 7604863 A	10-11-1976

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02841

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C04B41/87 A61L27/30 A61L27/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 328 041 A (MITSUBISHI CHEM IND) 16. August 1989 (1989-08-16) Ansprüche 1,2 Seite 2, Zeile 46 - Zeile 49 Seite 4, Zeile 26 - Zeile 29 Beispiele 12,13	1-29
X	EP 0 832 865 A (GEN MOTORS CORP) 1. April 1998 (1998-04-01) Ansprüche 1,10,12 Beispiele 7-10	1-29

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02841

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	<p>DE 26 20 694 A (MINNESOTA MINING & MFG) 18. November 1976 (1976-11-18)</p> <p>Anspruch 1 Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 5 Seite 9, Zeile 12 - Zeile 15 Seite 11, Zeile 5 - Zeile 6 Seite 11, Zeile 10 Seite 16, Zeile 1 - Zeile 6 Seite 17, Zeile 10 - Zeile 12 Seite 17, Zeile 21 - Zeile 22 Seite 18, Zeile 21 - Zeile 23 Beispiel 3</p> <p>-----</p>	<p>1,2,6-15</p> <p>16,19, 22,27,29</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02841

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0328041 A	16-08-1989	JP 1203265 A	16-08-1989
		JP 1203284 A	16-08-1989
		JP 1203285 A	16-08-1989
		DE 68917947 D	13-10-1994
		DE 68917947 T	16-03-1995
		US 4983182 A	08-01-1991
		US 5185177 A	09-02-1993
		US 5192325 A	09-03-1993
EP 0832865 A	01-04-1998	US 5762737 A	09-06-1998
DE 2620694 A	18-11-1976	US 4073999 A	14-02-1978
		AU 505602 B	29-11-1979
		AU 1374276 A	10-11-1977
		CA 1069392 A	08-01-1980
		DK 192176 A	10-11-1976
		FR 2310322 A	03-12-1976
		GB 1554943 A	31-10-1979
		JP 51137708 A	27-11-1976
		SE 7604863 A	10-11-1976